

10/642,281

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-126777

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 1 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

B 7363-2J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-317493

(22)出願日 平成3年(1991)11月5日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 森 連太郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 加茂 尚

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高田 和明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 尊 経夫 (外2名)

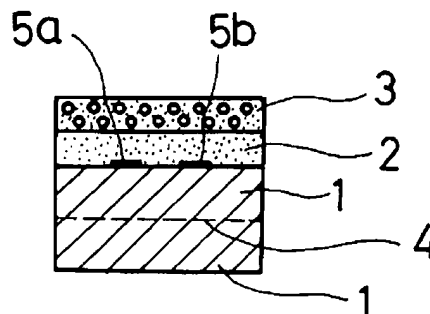
(54)【発明の名称】 酸化物半導体型酸素センサ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 性能が優れ且つ製造が容易な酸化物半導体型酸素センサを提供する。

【構成】 アルミナ基板1と、該アルミナ基板1の表面に配置されたチタニア検出層2と、該チタニア検出層2に所定の間隔を置いて配置された一対の白金電極5a、5bと、該チタニア検出層2の表面を覆う保護層3とからなる酸化物半導体型酸素センサにおいて、前記保護層3が平均粒径0.1ないし0.5 μ mのアルミナ一次粒子を用いて形成された平均粒径20ないし30 μ mの多孔性アルミナ二次粒子からなる。

【効果】 感度、応答性及び耐久性が優れ、生産性が高く且つ品質のばらつきが小さい。



1

2

【整理番号】 C1018

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板の表面に配置された酸化物半導体層と、該酸化物半導体層に所定の間隔を置いて配置された一対の電極と、該酸化物半導体層の表面を覆う保護層とからなる酸化物半導体酸素センサにおいて、前記保護層が平均粒径0.1ないし0.5 μm の一次粒子を素材として作成された平均粒径20ないし30 μm の多孔性二次粒子を用いて形成されてなることを特徴とする酸化物半導体酸素センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化物半導体酸素センサ、更に詳しくは多孔性二次粒子からなる保護層を備えた酸化物半導体酸素センサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物半導体酸素センサは、酸化物半導体例えばチタニアの電気抵抗が酸素濃度によって変化することを利用して被測定ガス例えば自動車の排気ガス中の酸素濃度を測定するものである。センサ素子の一般的な形態としては、例えば一対の電極が備えられたアルミナ基板上にチタニア検出層と保護層とを順次積層して形成したものが挙げられる。

【0003】保護層は例えばチタニア、アルミナ、スピネル等の耐火性微粒子をスラリー塗布し、仮焼成して形成し、多孔性であるため排気ガス中のオイル成分や炭素微粒子等の被毒物質を捕捉するので、これらからチタニア検出層を保護することができる。

【0004】保護層の形成方法は、一般的には、平均粒径の大きな種類の耐火性微粒子を用いる方法①、平均粒径の小さな種類の耐火性微粒子を用いる方法②及び平均粒径の異なる二種類以上の耐火性微粒子を用いる方法③とに大別される。方法①を用いて保護層を形成する場合には、比較的大きな細孔径を有する保護層が形成されるため被測定ガス中の被毒物質を充分捕捉するためには比較的に厚い保護層を形成する必要がある。又、方法②を用いて保護層を形成する場合には、細孔径の小さな緻密な層が形成されるので被測定ガスの透過の点から比較的に薄い保護層を形成する必要がある。方法③は方法①と方法②とを組み合わせたものであり、被毒物質を充分捕捉し且つ酸素センサの感度及び応答性を充分確保するために、例えば上層と下層とからなる保護層を形成する場合には、比較的平均粒径の大きな粒子を用いて上層を形成し、比較的平均粒径の小さな粒子を用いて下層を形成する。

【0005】方法①を用いて保護層を形成したセンサ素子の具体例としては、例えばアルミナ基板と一対の電極を有するチタニア検出層とチタニア保護層（例えば平均粒径2-2.5 μm のチタニア粒子からなり、厚さ300-350 μm ）とを順次積層して形成したセンサ素子

がある。又、方法②を用いて保護層を形成したセンサ素子の具体例としては、例えばアルミナ基板と一対の電極を有するチタニア検出層とアルミナ保護層（例えば平均粒径0.1 μm のアルミナ粒子からなり、厚さ75-125 μm ）とを順次積層して形成したセンサ素子がある。更に、方法③を用いて保護層を形成したセンサ素子の具体例としては、例えばアルミナ基板と一対の電極を有するチタニア検出層とマグネシウムスピネル層（下層、比表面積0.1-10 m^2/g ）及び γ -アルミナ層（上層、比表面積10-500 m^2/g ）からなる保護層とを順次積層して形成したセンサ素子（特開昭63-58246号公報）がある。なお、酸素イオン透過性固体電解質を用いた酸素センサにおいても、耐火性微粒子からなる第一保護層、触媒層、耐火性微粒子からなる第二保護層を有する酸素センサ素子が提案されている（特開昭55-20423公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記方法①を用いて形成された保護層はかなり厚くなるため、被測定ガスが保護層を拡散する際に時間がかかり、酸素センサの応答性が悪くなる。又、前記方法②を用いて形成された保護層は被毒物質は良く捕捉できるが目詰まりが生じ易く、酸素センサの感度が悪くなる。前記方法③を用いて形成された保護層においては方法①及び方法②の欠点はかなり改善されるものの、まだ保護層が厚いため酸素センサの応答性が充分ではない。又、二層以上からなる保護層の製造は工程が煩雑となり、生産性が低下する。更に、二層以上からなる保護層の各層の厚さの誤差が加算されるため全体の厚さの誤差が大きくなり、酸素センサの品質にばらつきが生じ易い。

【0007】本発明は前記従来技術の問題点を解決するためのものであり、その目的とするところは感度、応答性及び耐久性が優れ、生産性が高く且つ品質のばらつきが小さい酸化物半導体酸素センサを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化物半導体酸素センサは、基板と、該基板の表面に配置された酸化物半導体層と、該酸化物半導体層に所定の間隔を置いて配置された一対の電極と、該酸化物半導体層の表面を覆う保護層とからなる酸化物半導体酸素センサにおいて、前記保護層が平均粒径0.1ないし0.5 μm の一次粒子を素材として作成された平均粒径20ないし30 μm の多孔性二次粒子を用いて形成されてなることを特徴とする。

【0009】保護層を形成するために使用することができる材料は、この種の分野において一般的に使用されている耐火性材料例えばチタニア、アルミナ、スピネル等であってよい。これらの材料は単独又は組み合わせて使用することができる。

【0010】一次粒子の平均粒径は、0.1 μ m未満では一次粒子間の細孔が被毒物質によって閉塞し易く、反対に0.5 μ mを越えると前記細孔によって被毒物質を十分に捕捉することができない。それ故、一次粒子の平均粒径は0.1ないし0.5 μ mとする。

【0011】二次粒子の平均粒径は、20 μ m未満では二次粒子の間隙が狭くなり、一次粒子間、二次粒子間トータルとしてガス拡散性の悪化が生じ、酸素センサの応答性が悪くなる。反対に30 μ mを越えると二次粒子間を通り抜けるガス流が支配的となり偏流が生じ易くなるので酸素センサの応答が不安定となる。それ故、二次粒子の平均粒径は20ないし30 μ mとする。

【0012】二次粒子は一次粒子から適当な方法を用いて、例えば一次粒子とバインダーを含む液体混合物をスプレードライヤーから噴霧して製造する。バインダーは有機又は無機の適する物質を用いてよい。

【0013】保護層の厚さは適宜選択するが、薄すぎると被毒物質の捕捉が不十分となり、反対に厚すぎると酸素センサの応答性が悪くなるので、150-200 μ mとするのが好ましい。

【0014】保護層の形成には、慣用の方法例えばスラリー塗布して焼成する方法やセラミックグリーンシートを焼成する方法等を用いることができる。

【0015】酸化物半導体層は、慣用の材料例えばチタニアを用いて前記慣用の方法により所望の大きさ及び形状に形成する。又、電極も例えば白金ペーストなどを用いて慣用の方法により形成してよい。電極は被測定ガス中の酸素濃度を検出し得るように酸化物半導体層に配置されていればよく、例えば酸化物半導体層の内部若しくは表面に形成することにより、又は他部材の表面に形成した後この他部材と酸化物半導体層とを積層することにより、酸化物半導体の内部若しくは表面に所定の間隔を置いて配置する。

【0016】基板は、耐火性材料例えばアルミナを用いて慣用の方法例えば成型型を用いて成形する方法、セラミックグリーンシートを焼成する方法等により、所望の大きさ及び形状に形成する。又、酸化物半導体層を適温に加熱するために基板の内部若しくは表面に慣用の方法により適当な加熱手段例えばヒータを設けてもよい。

【0017】センサ素子を形成した後、これを所定のケーシングに組み込み、配線して酸化物半導体型酸素センサを得る。

【0018】

【作用】被測定ガスが一次粒子間の細孔及び二次粒子の間隙を拡散する際、被毒物質は主に一次粒子間の細孔で充分捕捉される。又、二次粒子の間隙は広いので閉塞せず、感度及び応答性は低下しない。

【0019】

【実施例】以下の実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。

【0020】実施例

図1は本発明の酸化物半導体型酸素センサの一実施例のセンサ素子先端部の分解斜視図を示す。図中、1はアルミナ基板であり、二枚の基板のうち下部のアルミナ基板1の表面には白金ペーストを塗布して焼成することにより白金ヒータ4を形成した。又、上部のアルミナ基板1の表面には同様に白金ペーストを塗布して焼成することにより、所定の間隔を置いて配置された一対の白金電極5a、5bを形成した。チタニア検出層2（厚さ175 μ m）は、平均粒径1.5 μ mのチタニア粒子を用いて形成した。そして、チタニア検出層2の上面に保護層3（厚さ200 μ m）を形成した。保護層3は、平均粒径0.1 μ mのアルミナ一次粒子とバインダーとしてPBA（ポリビニルアルコール）を含む液体混合物をスプレードライヤーから噴霧して製造した平均粒径20 μ mの多孔性アルミナ二次粒子をスラリー塗布し焼成することによって形成した。なお、センサ素子は二枚のアルミナ基板1及びチタニア検出層2を一体に焼成・固着し、次いで保護層3を設けることによって形成した。次いで、センサ素子を所定のケーシングに組み込み、配線して本発明の酸化物半導体型酸素センサを得た。

【0021】センサ素子先端部の長さ方向と直交する方向の断面図を図2に示す。又、図3はアルミナ一次粒子7からなるアルミナ二次粒子6の拡大断面図である。

【0022】比較例

平均粒径0.1 μ mのアルミナ粒子をスラリー塗布して焼成し厚さ125 μ mの保護層3を設けたこと以外は実施例と同様にして、比較例の酸素センサを製造した。

【0023】性能評価試験

実施例及び比較例の酸素センサをエンジン排気管に備え付け、ある運転状態の（例えば素子温度700℃）下で長時間使用（耐久）後、実験室系でのモデルガス中の酸素濃度をセンサの出力信号に応じて変化させた際の各酸素センサの出力（ボルト、V）と時間（秒、s）との関係（センサ特性波形）を調べた。図4は実施例の酸素センサ（本発明品）のセンサ特性波形を示し、図5は比較例の酸素センサ（従来品）のセンサ特性波形を示す。図4から明らかな如く、本発明の酸素センサは被測定ガスとの接触の有無に正確に対応したほぼ矩形波状のセンサ特性波形を示し、出力変化の速度が速く非常に応答性が良いことが判る。これに対して、図5に示される如く従来の酸素センサはセンサ特性波形が被測定ガスとの接触の有無に対応せず、出力変化の速度が遅く非常に応答性が悪いことが判る。又、従来の酸素センサは本発明の酸素センサに比べて出力がやや低く、感度も劣る。

【0024】

【発明の効果】本発明の酸化物半導体型酸素センサは、保護層が平均粒径0.1ないし0.5 μ mの一次粒子を素材として作成された平均粒径20ないし30 μ mの多孔性二次粒子を用いて形成されてなるため、保護層は一

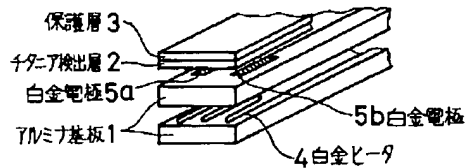
5

次粒子で形成される細孔を有する面の間に二次粒子によって形成される細孔がほぼ均一に点在する形となる。そのため、被測定ガス中の被毒物質を一次粒子間の細孔で充分捕捉することができるとともに二次粒子の間隙が広いので被毒物質によって閉塞せず、感度及び応答性が良い。このため長時間使用後もセンサ素子性能は低下せず、一種類の耐火性微粒子を用いて保護層を形成した従来の酸素センサに比べて、酸素センサの感度、応答性及び耐久性が向上した。又、本発明の酸素センサは一種類の耐火性微粒子を用いて一工程で保護層を形成することができ、二種類以上の耐火性微粒子を用いて保護層を形成した従来の酸素センサに比べて製造が容易であり且つ保護層の厚さのばらつきが小さく、生産性及び品質が向上した。

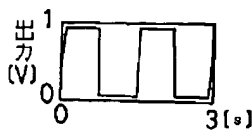
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物半導体型酸素センサのセンサ素子先端部の分解斜視図である。

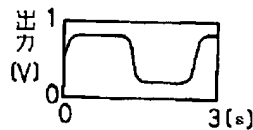
【図1】



【図4】



【図5】



6

【図2】図1のセンサ素子先端部の長さ方向と直交する方向の断面図である。

【図3】アルミナ一次粒子からなるアルミナ二次粒子の拡大断面図である。

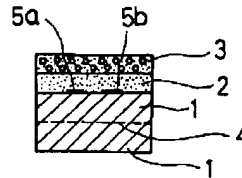
【図4】本発明の酸化物半導体型酸素センサのセンサ特性波形を示す図である。

【図5】従来の酸化物半導体型酸素センサのセンサ特性波形を示す図である。

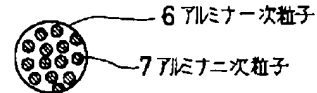
【符号の説明】

- 1 アルミナ基板
- 2 チタニア検出層
- 3 保護層
- 4 白金ヒータ
- 5a, 5b 白金電極
- 6 アルミナ二次粒子
- 7 アルミナ一次粒子

【図2】



【図3】



PAT-NO: JP405126777A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05126777 A
TITLE: OXIDE SEMICONDUCTOR TYPE OXYGEN
SENSOR
PUBN-DATE: May 21, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
MORI, RENTARO
KAMO, TAKASHI
TAKADA, KAZUAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| | |
|-------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| TOYOTA MOTOR CORP | N/A |

APPL-NO: JP03317493

APPL-DATE: November 5, 1991

INT-CL (IPC): G01N027/12

US-CL-CURRENT: 73/31.06

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an oxide semiconductor type oxygen sensor which has the excellent performances and whose manufacture is easy.

CONSTITUTION: An oxide semiconductor type oxygen sensor comprises an alumina substrate 1, a titania detecting layer 2 arranged on the surface of the alumina substrate 1, a pair of platinum electrodes 5a and 5b arranged on the titania detecting layer 2 at a specified interval and a protecting layer 3 covering the

surface of the titania detecting layer 2. The protecting layer 3 comprises secondary porous alumina particles, which are formed by using primary alumina particles having the average particle diameter of 0.1-0.5 μ m. The average particle diameter of the secondary particles is 20-30 μ m. Therefore, sensitivity, response and durability are excellent, productivity is high and dispersion in quality is less.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio